

Title	Ag ₃ SI単結晶におけるAgイオンの伝導機構について(茨城大学理学部研究科物理学専攻,修士論文アブストラクト(1980年度))
Author(s)	由良, 明彦
Citation	物性研究 (1981), 36(3): 173-175
Issue Date	1981-06-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/90340
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

29. Cu-Au-Zn 3 元合金における長周期規則構造

佐藤 馨

30. CeB_6 の磁性と伝導

佐藤 憲昭

31. Vortex Cooler の冷却過程の研究

品田 春治

32. 非平衡系の中性子散乱

四戸 孝

33. Boltzmann 方程式の導出の基礎について

篠本 滋

34. ミリ波分光測定装置による $\text{NaCl}:\text{OH}^-$ の研究

須藤 彰三

35. Ce プニクタイトの磁気異方性と結晶場

高橋 尋子

36. 伝導電子のスクリーニングの効果

竹 茂 求

37. 収束電子回折法による $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ の研究

松田 成信

。茨城大学理学部研究科物理学専攻

Ag_3SI 単結晶における Ag イオンの伝導機構について

由良 明彦

超イオン伝導体は、常温もしくは、それより少し高い温度において、大きなイオン伝導性を示す物質として知られている。この超イオン伝導体の結晶を構成するイオンのある部分は、外部電場に応答して集団的なイオンの流れを形成し得る。それは、結晶構造に大きな影響を与え

結晶に不安定性をもたらすはずである。しかしながら、この物質ではそれでも尚、結晶が安定に存在する。すなわち、結晶構造安定性とイオンの動き易さを保持するという相反する特性がこの物質では、何らかの機構に基づいて調和していると考えられることができる。

我々は、銀ハライドとカルコゲナイドの両面を合せ持ち、室温でも十分に大きなイオン伝導性を示す Ag_3SI の電気伝導度の測定を通じて、超イオン伝導体に特有な現象の解明を試みた。電気伝導度の測定は、交流 2 端子法によった。一般的に、直流による測定は、結晶を損ない、電気伝導度の再現性に関して問題を生じる。交流法によるならば、このような難点をかなり改善することができる。またイオン伝導についてより多くの情報をもたらしてくれる。

第 I 章序論では、現在、超イオン伝導体の伝導機構と考えられている液体的平均構造モデルと domain モデルについて大要を紹介した。最も大きな疑問は、すでに述べたイオンの流れ易さが、どの様に結晶中で実現しているかということである。

第 II 章では、単結晶の作成および成型等の測定用試料を得る手順、熱処理、エッチングについて述べた。結晶は単体を合成しつつブリッジマン法で作成した。へき開面が比較的明瞭に現われている結晶を、交流測定用として使用した。

第 III 章では、交流電気伝導度の測定法について述べた。交流の特性を最大限生かした実験を行なうために、ミニコンによる制御によって、印加電圧の変化に伴う時々刻々の電気伝導度 σ を求めることにした。その際に観測された電流波形も、レコーダーのチャートに記録した。電極としてインジウムあるいはアクアダックを使用した。簡単のためと、広い抵抗値変化に対処するため σ の測定は、2 端子法によった。電極についても、十分な検討を行なったが、2 端子法によって、イオンのふるまいを考察するのに、十分なデータを得た。

第 IV 章では、実験結果を詳細に述べた。印加交流電圧が高いと電気伝導度 σ の温度依存性はアレニウス型で、従来の直流による測定とよく一致した。また、157 K 相転移点近傍では、 σ は測定した試料によって異なったふるまいを示した。なかには、ヒステリシスを示す試料もあった。これらは、組成のちがいによる結晶の内部構造の微妙な相異を反映しているものと考えられる。 σ の周波数依存性は高い周波数ほど伝導度は大きい、一般に 300 Hz 以上では、周波数依存性がほとんどなくなるという結果を得た。低い周波数、特に、0.01 Hz 付近では、電圧のある値以上で、イオン電流の急激なサプレスを観測された。

また、印加電圧には、 $\log \sigma$ が $1/V$ に比例する通常では見られない σ の依存性が見い出された。これは電圧の印加が温度の上昇をもたらすことを意味する。また、周波数、電圧、温度の変化に対する時々刻々の電流レスポンスは多様な変化を示した。これらのレスポンスの考察は、 Ag_3SI 結晶中のイオンのふるまいに関して重要な知見を与えた。

第V章では、 σ の周波数、温度、電圧依存性および多様な電流波形を統一的に考察し、 Ag_3SI 結晶は、domain および conduction path という二つの構造から成り立っていることを明らかにした。Phillips は、 Ag_2S や AgI が、化学量論的な組成をもつときのみ、相転移点近傍において過剰比熱が見い出されることの説明として、domain と matrix を導入した。我々は、この熱的性質から推定された domain と matrix に対して、それぞれの電気的性質を具体的に与えることが出来た。主に、イオン伝導は平均構造的な conduction path (=matrix) を通じて行なわれる。domain は強誘電体的な性質を持ち、「電気熱量効果」により生じた温度の上昇を conduction path に伝え、イオンの流れ易さを促進する。また、domain は過大な外部電場に対して、いわば「電歪」効果による体積膨張によって conduction path をせばめて、異常なイオン電流の生じるのを防ぐ。さらに、domain 中のイオンの変位は小さく、結晶構造の安定性に大きく寄与している。また domain と conduction path は、温度が決まるとその量的関係は決まるのであるが、外部電場により両者の平衡をくずしてやると、イオン電流が流れる際に、平衡状態に戻ろうとする両者間のイオンのやりとりが観測される。両者間のこのような巧妙なバランスが、超イオン伝導体における伝導のメカニズムの本質と考えられる。

。千葉大学理学部物理学科

1. 強い異方性をもった磁性系におけるスピンのゼロ磁場緩和の理論

江 渡 正 容

2. Studies on X-ray Diffraction Experiment at Low Temperature

紀 次 郎

3. 超高真空蒸着装置の製作

山 中 一 典

4. 2次元ランダム系 $\text{K}_2\text{Cu}_\alpha\text{Mn}_{1-\alpha}\text{F}_4$ のスピンドイナミクス

徳 山 孝

5. パルス法 NMR 装置の製作

西 洋 一